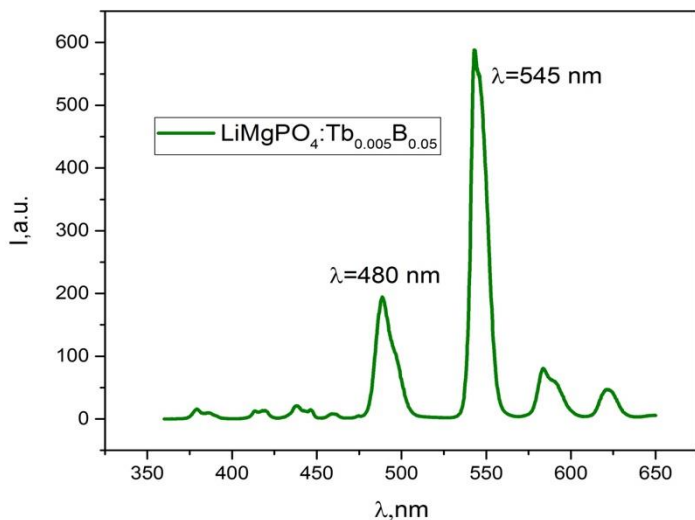


ров. Полученные твердые растворы исследовались структурными, магнитными (ЭПР, магнитная восприимчивость) и оптическими методами (см. рисунок).



Спектр люминесценции $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}_{0.005}\text{B}_{0.05}$

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ Nd-Me-Co-O ($\text{Me} = \text{Ca, Sr}$)

Ефимова Т.Г., Урусова А.С., Аксёнова Т.В., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий и кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в квазитройных системах Nd-Me-Co-O ($\text{Me} = \text{Ca, Sr}$).

Изучение фазовых равновесий проводили при 1373 К на воздухе. Для этого по глицерин-нитратной технологии было приготовлено 47 образцов для системы Nd-Sr-Co-O и 29 образцов для системы Nd-Ca-Co-O с различным соотношением по металлическим компонентам. По результатам РФА установлено, что в системе с $\text{Me} = \text{Sr}$ образуются три типа твердых растворов: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ и

$\text{Nd}_{2-z}\text{Sr}_z\text{O}_3$, а в системе с $\text{Me} = \text{Ca}$ образуются два типа твердых растворов: $\text{Nd}_{2-k}\text{Ca}_k\text{CoO}_{4-\delta}$ и $\text{Nd}_{2-l}\text{Ca}_l\text{O}_3$.

Однофазные оксиды $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ были получены в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.5$ и $0.6 \leq x \leq 0.95$. Кристаллическая структура твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.5$, подобно $\text{NdCoO}_{3-\delta}$, была описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pbnm$). Дальнейшее замещение ионов неодима на ионы стронция приводит к изменению кристаллографической симметрии, и дифрактограммы кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.95$ были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $P4/mmm$). Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарных ячеек, уточнены координаты и длины связей атомов в кристаллической решетке. Внутри областей гомогенности наблюдается монотонное увеличение параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом: $r_{\text{Nd}}^{3+} = 1.27 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Sr}}^{2+} = 1.44 \text{ \AA}$.

Твердые растворы $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ при 1373 К на воздухе образуются в интервале составов $0.6 \leq y \leq 1.1$ и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. $I4/mmm$). Кобальтиты Nd_2CoO_4 и Sr_2CoO_4 при 1373 К на воздухе не образуются. Введение стронция или кальция в подрешетку неодима в Nd_2CoO_4 повышает среднюю степень окисления кобальта в твердых растворах $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ и $\text{Nd}_{2-k}\text{Ca}_k\text{CoO}_{4-\delta}$, тем самым, стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4 . Внутри области гомогенности твердых растворов с $\text{Me} = \text{Sr}$ параметр ячейки c монотонно растет с увеличением содержания стронция, а параметр a незначительно уменьшается. В целом замещение неодима на стронций приводит к увеличению объема элементарной ячейки оксидов $\text{Nd}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{4-\delta}$, что связано с размерным эффектом. А при замещении неодима на кальций наблюдается монотонное уменьшение параметров a и c , что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки сложных оксидов $\text{Nd}_{2-k}\text{Ca}_k\text{CoO}_{4-\delta}$.

По результатам РФА установлено, что граница области гомогенности оксидов $\text{Nd}_{2-z}\text{Sr}_z\text{O}_3$ лежит в интервале составов с $0.0 \leq z \leq 0.15$, а однофазные сложные оксиды $\text{Nd}_{2-l}\text{Ca}_l\text{O}_3$ образуются в интервале составов $0.0 \leq l \leq 0.1$. Подобно крайнему члену ряда, твердые растворы $\text{Nd}_{2-z}\text{Sr}_z\text{O}_3$ и $\text{Nd}_{2-l}\text{Ca}_l\text{O}_3$ имеют гексагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе $P-3m1$.

Результаты исследования позволяют предложить общий вид диаграммы состояния системы Nd-Sr-Co-O и Nd-Ca-Co-O при 1373 К на воздухе.